

aThis Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

B44  
S3 1 PN='FR 2530628'

3/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003872715

WPI Acc No: 1984-018246/198404

XRAM Acc No: C84-007719

**Macrocyclic ester cpd. used as musk perfume - prepd. by depolymerising and cyclising linear ester condensate by adding corresp. glycol or oligo-ester**

Patent Assignee: NISSO YUKA KOGYO KK (NISS-N)

Inventor: KANAZAWA M; KITAMURA S; SHIOZAKI M; TOBITA T

Number of Countries: 005 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

DE 3225431 A 19840112 DE 3225431 A 19820707 198404 B

GB 2123405 A 19840201 GB 8220061 A 19820709 198405

FR 2530628 A 19840127 FR 8212666 A 19820720 198409

GB 2123405 B 19851106 198545

CH 654304 A 19860214 198612

DE 3225431 C 19870305 198709

US 4803288 A 19890207 US 87136437 A 19871217 198908

Priority Applications (No Type Date): DE 3225431 A 19820707; FR 8212666 A 19820720; GB 8220061 A 19820709; US 87136437 A 19871217

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3225431 A 27

Abstract (Basic): GB 2123405 A

A process for producing a macrocyclic ester compound comprising the steps of adding at least one of glycol and oligo-ester compound having the general formula (I) to a reaction system containing a linear ester compound having the general repeated unit formula (II) at an optional reaction stage so as to obtain a macrocyclic ester compound having the general formula (III) wherein R and R' both denote a hydrogen atom or one denotes a hydrogen atom and the other a methyl group or ethyl group, l is a positive integer in the range of 6 to 14, m is a positive integer indicating an average condensation degree in a range of zero to 20 or less, and R'' denotes a hydroxy group or a group having the formula (IV) wherein R''' denotes a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms.

DE 3225431 A

Prepn. of ester cpds. of formula (III) (where R and R' each is H or one of R and R' is H and the other is Me or Et; and l is integer 6-14) comprises adding a glycol and/or an oligo-ester cpd. having formula HO-CHR-CHR'-(-OOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>l</sub>-COOCHR'-CHR-)m-R" (I) (where m is positive no. 0-20 indicating the average degree of condensn.; R" is OH or a gp. of formula -OOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>l</sub>-COOR" and R" is H or 1-3C alkyl) to a reaction system contg. a linear ester cpd. contg. repeat units of formula -(-OCHR-CHR'-OOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>l</sub>-CO-)- (II), at an opt. moment during the reaction.

(III) are used in the prepn. of musk perfumes, e.g. ethylene brassylate. The use of the depolymerisation and cyclisation reactor is increased. Crosslinking reactions, leading to increases in viscosity

which stop stirring and the formation of (III), are prevented. (II) can be prepd. continuously in high yields.

0/0

Title Terms: MACROCYCLE; ESTER; COMPOUND; MUSK; PERFUME; PREPARATION; DE; POLYMERISE; CYCLISING; LINEAR; ESTER; CONDENSATE; ADD; CORRESPOND; GLYCOL ; OLIGO; ESTER

Derwent Class: A23; A97; D23; E13

International Patent Class (Additional): A61K-007/46; C07D-321/00

File Segment: CPI

**File 347:JAPIO Oct 1976-2002/Jun(Updated 021004)**

(c) 2002 JPO & JAPIO

\*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.

Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

S1 1 PN='JP 57122078'

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 530 628**

(21) N° d'enregistrement national :

**82 12666**

(51) Int Cl<sup>3</sup> : C 07 D 321/00.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20 juillet 1982.

(30) Priorité

(71) Demandeur(s) : Société dite : NISSO PETROCHEMICAL  
INDUSTRY CO., LTD. — JP.

(72) Inventeur(s) : Satoshi Kitamura, Takashi Tobita, Motoki  
Kanazawa et Masahiro Shiozaki.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOP « Brevets » n° 4 du 27 janvier 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Z. Weinstein.

(54) Procédé de production d'un composé d'ester macrocyclique.

(57) La présente invention concerne un procédé de production  
d'un composé d'ester macrocyclique.

Selon l'invention, on ajoute du glycol ou un oligo-ester dans  
un système réactionnel contenant un ester linéaire, en un  
stade facultatif de la réaction pour obtenir le composé d'ester  
macrocyclique.

L'invention s'applique notamment à la production de parfum  
de musc.

FR 2 530 628 - A1

La présente invention se rapporte à un procédé perfectionné pour la production d'un composé d'ester macrocyclique, utilisé pour un parfum musqué.

Le composé d'ester macrocyclique représenté par  
5 le brassylate d'éthylène a une odeur ressemblant au musc, et est utile pour un parfum musqué. Comme on le sait bien, ce composé a été obtenu en faisant réagir l'acide dicarboxylique aliphatique ou son alkyl ester correspondant avec un alcoylène glycol, ou bien on fait réagir l'acide dicarboxylique aliphatique directement avec l'oxyde d'alcoylène,  
10 pour produire un polyester linéaire et ensuite on dépolymérise thermiquement le polyester en monomères qui se cyclisent simultanément. Habituellement, la réaction de cyclisation ci-dessus suivie de la dépolymérisation thermique était effectuée en chauffant sous pression réduite en présence d'un  
15 catalyseur.

Par ailleurs, selon diverses techniques conventionnelles ci-dessus mentionnées, cette réaction de cyclisation est accompagnée d'une plus ample polycondensation du polyester linéaire et d'une réaction de réticulation intermoléculaire dans le système réactionnel. En conséquence, la viscosité du contenu de la réaction augmente tellement que son agitation est très difficile et que sa conductivité thermique est fortement abaissée. Par suite, il y a diminution  
20 du rendement et changement de la qualité du composé d'ester macrocyclique, par ailleurs des gaz décomposés se produisent et donc l'odeur et la couleur du composé d'ester macrocyclique qui est distillé du système réactionnel se dégradent. Ces divers défauts sont indiqués pour ces méthodes  
25 conventionnelles.

Comme méthode pour améliorer les divers défauts ci-dessus mentionnés, l'addition d'un milieu inerte ayant un fort point d'ébullition, dans le système réactionnel, pour diminuer la viscosité apparente, a été révélée dans  
35 la demande de brevet publiée au Japon avant examen N° 8-1 875/ 1980; la demande de brevet publiée au Japon avant examen

N° 56 681/1978 et la demande de brevet publié au Japon avant examen N° 51 472/1981.

Ce milieu que l'on peut employer dans la pratique pour le processus ci-dessus mentionné, est de la paraffine liquide ou de la paraffine solide. Comme on le sait bien, il ne peut dissoudre le polyester linéaire, et il a pour seul effet de disperser le polyester très visqueux dans le milieu ayant une viscosité assez faible. En conséquence, dans certains cas, le polyester se coagule sous forme de grands blocs et comme on utilise de grandes quantités de ce milieu ou fluide, l'efficacité d'utilité de son réacteur est extrêmement diminuée. Par ailleurs, le composé d'ester macrocyclique distillé se dissout dans le milieu et donc la séparation nécessite des opérations compliquées.

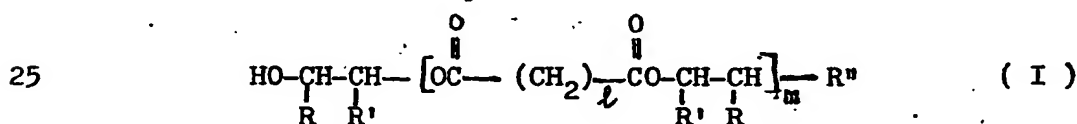
Comme autre exemple mentionné ci-dessus, le procédé pour accomplir la dépolymérisation et la cyclisation en présence de polyoxyalcoylène glycol et de son dérivé, d'alcool monohydrique et de son dérivé ou d'un acide gras monovalent et son dérivé, dont chacun a un point d'ébullition élevé, est publié dans la description du brevet Japonais publié avant examen N° 120 581/1980. Selon ce procédé, les liaisons éthers du polyoxyalcoylène glycol ajouté sont décomposées et ainsi sont produits divers composés décomposés ou gaz décomposés et en conséquence, il y a diminution du degré de vide ou bien dégradation de la qualité du composé d'ester macrocyclique. Par ailleurs, les odeurs de l'alcool monohydrique ou de l'acide monovalent ou de leurs dérivés se mélangent dans le distillat et ainsi, cela a une mauvaise influence sur l'odeur du composé d'ester macrocyclique en tant que parfum. Ces phénomènes ont été cités comme défauts dans ces procédés conventionnels.

Précédemment, les présents inventeurs ont proposé un procédé de production d'un composé d'ester macrocyclique dans la demande de brevet au Japon N° 7279/1981, où le même procédé que celui de la présente invention est mis en oeuvre en utilisant le polyester aliphatique

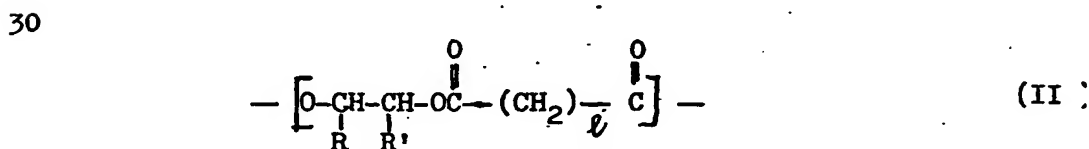
linéaire et la même sorte d'oligo-ester ayant le degré spécifié de condensation.

Ensuite, les inventeurs ont étudié le procédé ci-dessus plus minutieusement et par suite, il a été révélé que, même si l'on utilise un condensat ayant un faible degré de condensation et ne présentant pas les propriétés physiques particulières dans les polymères supérieurs, en plus du polyester aliphatique conventionnel, le composé d'ester macrocyclique peut être produit en ajoutant la même sorte d'oligomère ou la même sorte de glycol, dans le système réactionnel. Comme additif, on peut utiliser un monoester, di-ester ou oligo-ester produit à partir du glycol et de l'acide dicarboxylique comme composants du composé d'ester macrocyclique et/ou du glycol comme un composant du composé d'ester macrocyclique, sans qu'il y ait les défauts ci-dessus mentionnés, et ainsi, les présents inventeurs ont découvert que le composé d'ester macrocyclique pouvait être produit facilement et efficacement.

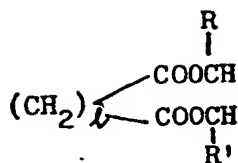
La présente invention se rapporte à un procédé perfectionné de production d'un composé d'ester macrocyclique, qui consiste à ajouter un composé de glycol et/ou d'oligo-ester ayant pour formule générale (I) :



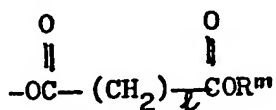
Dans le système réactionnel contenant un composé d'ester linéaire ayant l'unité récurrente de formule générale (II):



en un stade facultatif de la réaction, pour obtenir ainsi le composé d'ester macrocyclique représenté par la formule générale (III).



- 5 où R et R' désignent tous deux un atome d'hydrogène ou bien l'un de R et R' désigne un atome d'hydrogène et l'autre désigne un groupe méthyle ou un groupe éthyle, l est un nombre entier positif de 6 à 14, m est un nombre entier positif indiquant un degré moyen de condensation entre 0 et 20 au moins et R'' désigne un groupe hydroxy ou
- 10 un groupe formulé par :



- 15 où R'' désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

Ces composés d'ester macrocyclique sont utilisés pour des parfums musqués.

- 20 Dans le procédé selon l'invention, le composé d'ester linéaire représenté par la formule générale (II) en tant que matière première du composé d'ester macrocyclique, peut être produit en utilisant des procédés conventionnels de production d'un polyester. Par exemple, on fait réagir une matière première telle que un acide dicarboxylique ayant pour formule générale :

- 25  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  ou son ester, avec du glycol ayant pour formule générale :



- 30 nécessaire, en présence d'un catalyseur conventionnel, par une réaction d'estérification ou une réaction d'échange d'esters, en bis-glycol ester de l'acide dicarboxylique ou son polycondensat ayant un assez faible degré de condensation. Par ailleurs, le bis-glycol ou le polycondensat ayant
- 35 un assez faible degré de condensation est chauffé à environ



270°C, si nécessaire, en présence d'un catalyseur conventionnel de polycondensation. Tandis que la réaction se passe, le système est maintenu sous pression réduite, et enfin à :

$0,133 \times 10^2$  à  $66,6 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ , et tandis que

la polycondensation se passe, le composé d'ester peut être produit.

Comme on l'a indiqué précédemment, le composé d'ester linéaire comprend les condensats allant du condensat moléculaire inférieur qui n'indique pas de viscosité ni d'élasticité particulières au polycondensat moléculaire supérieur, jusqu'au polycondensat moléculaire supérieur ayant les propriétés ci-dessus mentionnées. Le degré de condensation du condensat moléculaire inférieur peut être changé par combinaison de l'acide dicarboxylique et du glycol utilisé comme matières premières. Le condensat moléculaire inférieur obtenu après le stade suivant du système réactionnel est avantageusement utilisé. Ce stade est égal à la première étape de polycondensation du polyester où la température de la réaction est comprise entre 230 et 260°C et la pression est comprise entre  $40 \times 10^2$  et  $66,6 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ .

Comme acide dicarboxylique, une matière première du composé d'ester linéaire dans la présente invention, on peut utiliser l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide nonaméthylène-1,9-dicarboxylique, l'acide décaméthylène-1,10-dicarboxylique (acide dodécanedioïque), l'acide undécaméthylène-1,11-dicarboxylique (acide brassylique) et l'acide thapsique ou analoges. Un ester de l'acide, diméthyl ester et diéthyl ester ou analogue peut être utilisé. Ces composants acides peuvent être utilisés sous forme d'une sorte ou d'un mélange de deux ou plus.

Comme glycol, autre composant de la matière première, on peut utiliser de l'éthylène glycol, du propylène glycolet du 1,2-butylène glycol ou analogues. Les composants de glycol peuvent être utilisés sous forme d'une sorte ou d'un mélange de deux ou plusieurs sortes.

Comme on l'a indiqué précédemment, dans le

procédé conventionnel de production d'un composé d'ester macrocyclique représenté par la formule générale (III) à partir du composé d'ester linéaire, la polycondensation du composé d'ester linéaire est accélérée et après avoir atteint un degré élevé de polycondensation, on ajoute un catalyseur approprié pour la dépolycondensation et la cyclisation dans le système réactionnel, et ainsi sont effectuées la dépolymérisation et la cyclisation en chauffant sous pression réduite. Ainsi, on peut recueillir et produire le composé d'ester macrocyclique distillé du système réactionnel.

Selon ce procédé conventionnel, la dépolymérisation et la cyclisation pour la production du composé d'ester macrocyclique, et la polycondensation se produisent de façon compétitive et ainsi, le degré de condensation du polyester qui reste dans le réacteur est extrêmement élevé. Par ailleurs, en plus des deux sortes de réactions ci-dessus mentionnées, une réaction de réticulation du polyester linéaire se produit et en même temps l'agitation est empêchée, par ailleurs la production du composé d'ester macrocyclique est pratiquement arrêtée et de plus, il y a production d'autres gaz décomposés.

Par ailleurs, selon le procédé de l'invention, un glycol et/ou un composé d'oligo-ester représenté par la formule générale (I) sont ou est ajouté dans le système réactionnel au stade de dépolymérisation et de cyclisation, et ainsi le degré de condensation de composé d'ester linéaire dans le système réactionnel ne s'élève pas au-delà du degré nécessaire, donc le phénomène de réticulation ne se produit pas à partir du stade initial de la réaction jusqu'au stade final et ainsi, le composé d'ester macrocyclique peut être produit de façon constante.

Comme glycol et/ou oligo-ester représentés par la formule générale (I), tout composé de réaction du glycol suivant avec l'acide ayant pour formule générale :

$$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_l-\text{COOH}$$

peut être utilisé en plus de l'éthylène

glycol, dipropylène glycol, et du 1,2-butylène glycol, une matière première du composé d'ester linéaire, où  $l$  est un nombre entier positif de 6 à 14. Par exemple, on utilise avantageusement un oligomère ayant un degré moyen de condensation de 20 ou moins, c'est-à-dire comprenant un monoglycol ester, un bis-glycol ester et du carboxylate de glycol. Par ailleurs, une sorte de glycol ou un mélange de deux sortes ou plus ou le produit réactionnel du glycol avec une sorte ou deux d'acides dicarboxyliques peuvent être utilisés.

10 Dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on maintient d'abord le composé d'ester linéaire à l'état fondu sous agitation et sous pression réduite de  $66,6 \times 10^2 \text{ N/m}^2$  ou moins, avec ou sans le catalyseur et ainsi, le même glycol que le composant du composé d'ester  
15 linéaire est initialement distillé. Entre temps, la distillation du glycol se termine pratiquement. Après ce stade, quand la pression de la réaction diminue graduellement jusqu'à  $0,133 \times 10^2$  à  $1,333 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ , avec addition du catalyseur s'il n'a pas été ajouté au stade antérieur de la  
20 réaction, on distille alors le composé d'ester macrocyclique et le glycol. A la suite de la distillation ci-dessus, la viscosité du composé d'ester linéaire augmente remarquablement et l'agitation devient graduellement de plus en plus difficile, et le composé de formule générale (I) est de  
25 préférence ajouté continuellement ou par intermittence dans le réacteur, par exemple, à partir de son fond, proportionnellement au taux de distillation, et ainsi le composé d'ester macrocyclique et le glycol sont distillés simultanément sans qu'il y ait une plus ample augmentation du taux de viscosité.

30 Dans le cas où l'on utilise l'oligo-ester, le composé d'ester macrocyclique est continuellement distillé tant que l'addition continue mais si nécessaire, la réaction peut être arrêtée en un stade facultatif.

35 Dans le procédé selon l'invention, toutes les sortes de catalyseurs conventionnels de dépolymérisation et de cyclisation peuvent être utilisées pour produire le

composé d'ester macrocyclique à partir du composé d'ester linéaire représenté par la formule générale (II). Par exemple, un composé de plomb comme du nitrate de plomb et du borate de plomb, de l'oxyde de dialkyl-étain, un complexe catalytique contenant un composé inorganique de plomb comme du carbonate de plomb ou du sulfate de plomb avec un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un alcoolate d'aluminium, l'alcoolate d'aluminium seul, un composé d'aluminium ayant un radical carbonate, un alcoolate de titane ou analogue peut être indiqué. Le catalyseur est utilisé habituellement entre 0,1 et 10% en poids de l'acide dicarboxylique utilisé comme matière première. Tout ce catalyseur peut être ajouté dans le système réactionnel en même temps quand le composé d'ester linéaire est introduit, puis à l'addition du glycol ou de l'oligo-ester, la charge du catalyseur n'est pas nécessaire. De même toute partie de ce catalyseur peut être ajoutée au composé d'ester linéaire introduit dans le système réactionnel, et l'autre partie être ensuite ajoutée dans le glycol ou l'oligo-ester. En effet, ce catalyseur peut être ajouté totalement ou partiellement en tout moment à partir du début de la réaction du composé d'ester linéaire jusqu'au début de l'addition du glycol ou de l'oligo-ester, ou bien on peut l'ajouter dans le composé d'ester linéaire ou le glycol ou l'oligo-ester, mais avant l'addition dans le réacteur. Dans tous les cas, ce catalyseur produit le même effet pour la réaction de dépolymérisation et de cyclisation.

Le composé d'ester macrocyclique pouvant être produit par le procédé selon l'invention et représenté par la formule générale (III) est indiqué, dans la nomenclature IUPAC comme suit :

2,5-dioxa-1,6-dioxocycloalcane, 3-méthyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloalcane, 3,4-diméthyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloalcane, 3-éthyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloalcane ou 3,4-diéthyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloalcane, où le cycle est de 10 à 20.

Dans ces produits, les cycloalcanes ayant 12 à 17 cycles sont préférables, et les produits préférables sont les suivants :

5 2,5-dioxa-1,6-dioxocyclododécane (sébaçate d'éthylène), 2,5-dioxa-1,6-dioxocyclohexadécane (dodécanedioate d'éthylène), 2,5-dioxa-1,6-dioxocyclo-heptadécane (brassyate d'éthylène), 2,5-dioxa-1,6-dioxocyclo-éicosane (thapsate d'éthylène), 3-méthyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocyclohexane (dodécanedioate de propylène), 3-méthyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloheptadécane (brassyate de propylène), et ainsi  
10 de suite.

En utilisant le procédé selon l'invention, l'efficacité d'utilisation du réacteur de dépolymérisation et de cyclisation peut être remarquablement améliorée et de plus,  
15 si nécessaire, l'étape de réaction ci-dessus peut être terminée en son stade facultatif. Dans le cas de l'échappement du résidu réactionnel, le composé représenté par l'alcylène glycol comme on l'a indiqué ci-dessus, est de plus ajouté et ainsi le résidu se décompose très facilement,  
20 pour être dissous dans le glycol et il peut s'échapper. Cette solution dans le glycol contient le bis-glycol ester de l'acide dicarboxylique comme le composant du composé d'ester linéaire ayant la formule générale (II). En conséquence, après avoir filtré les matières insolubles comme le  
25 catalyseur décomposé ou autres, de cette solution de glycol, le bis-glycol ci-dessus dans la solution peut être utilisé de façon répétée comme faisant partie ou pour tout le composé d'ester linéaire représenté par la formule générale (II). Même si un mécanisme pour l'effet préféré dans le  
30 procédé selon l'invention n'est pas minutieusement éclairci, une réaction de disproportionnement ou de dépolycondensation se produira en ajoutant le glycol et/ou l'oligo-ester et, par suite, une agitation peut être facilement obtenue et la conductivité thermique peut être améliorée sans élever  
35 le degré de polycondensation en comparaison au procédé conventionnel. De même, la dépolymérisation et la cyclisa-

tion ne nécessiteront pas nécessairement que le polyester ait un degré suffisamment élevé de condensation comme on devait le considérer précédemment. On peut en conclure que même un composé d'ester linéaire ayant un très faible degré de condensation peut également être très facilement utilisé pour la dépolymérisation et la cyclisation dans le procédé selon l'invention.

Ainsi, le produit réactionnel distillé est rectifié, si nécessaire, et ainsi on peut obtenir un composé d'ester macrocyclique ayant une haute pureté et une odeur agréable.

Le glycol qui est distillé lors de la production du composé d'ester linéaire ou lors de la production du composé d'ester macrocyclique ou dans l'étape de rectification, peut être utilisé de façon récurrente.

Selon le procédé de l'invention, le composé d'ester macrocyclique peut être produit à partir du composé d'ester linéaire en montrant toujours une viscosité choisie, avec un bon rendement et une forte efficacité.

Pour que ceux qui sont compétents en la matière comprennent mieux l'invention, on peut se référer aux exemples et exemples de comparaison qui suivent (toutes les parties étant en poids).

#### Exemple 1.

(Procédé de production du composé d'ester linéaire).

On a introduit 244 parties d'acide brassylique et 124 parties d'éthylène glycol, dans le réacteur pourvu d'une tour de distillation et d'un agitateur, et ces réactifs ont été chauffés sous agitation à la pression ambiante.

La température de la réaction a été maintenue entre 150 et 220°C pendant trois heures. Après avoir retiré, par distillation, 35,7 parties d'eau, la température de la réaction a été élevée à 230°C, et la pression graduellement diminuée à  $53,3 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ . On a continué la réaction en chauffant et après distillation de 48 parties d'éthylène glycol au total, la réaction a été terminée. La température

final était de 245°C.

Le contenu produit était un condensat d'assez faible poids moléculaire, ne présentant pas de viscosité à l'état fondu.

5 (Procédé de production du composé d'ester macrocyclique).

On a introduit 142 parties du composé d'ester linéaire ci-dessus et 0,2 partie d'oxyde de dibutyl-étain, dans le réacteur, pour une réaction à une pression très  
10 fortement diminuée, lequel était pourvu d'un agitateur. Le système réactionnel a été chauffé et la pression graduellement réduite.

A 240°C et sous  $6,66 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ , l'éthylène glycol et le brassylate d'éthylène commencent tous deux à distiller  
15 remarquablement. Ces produits, l'éthylène glycol et le brassylate d'éthylène, se séparent en deux couches dans le récipient récepteur, la couche inférieure d'éthylène glycol se séparant et étant ajoutée continuellement au fond du réacteur proportionnellement à la quantité d'éthylène glycol enlevé par distillation.

20 Pendant la durée de cette réaction, la température a été maintenue entre 260 et 270°C et le couple à 100 t/mm était presque constamment maintenu entre  $14,7 \times 10^{-2}$  et  $19,62 \times 10^{-2} \text{ N-m}$ .

On a continué cette réaction pendant 8 heures et  
25 on a produit 129 parties de brassylate d'éthylène, avec un rendement par rapport à l'acide brassylique utilisé, de 95,6 %.

Exemple de comparaison N°1.

Dans le procédé ci-dessus mentionné de production  
30 du composé d'ester macrocyclique de l'exemple 1, l'addition d'éthylène glycol distillé n'a pas été totalement achevée et on a continué la réaction semblable, et ainsi on a distillé 10 parties de brassylate d'éthylène en une heure. Mais le couple à 100 t/mm a augmenté graduellement pour  
35 atteindre finalement  $88,3 \times 10^{-2} \text{ N-m}$ , puis l'agitation a été arrêtée.

Par ailleurs, on a continué la réaction sans agitation pendant encore 7 heures, mais le mélange réactionnel s'est réticulé et coloré avec formation de mousse, et on n'a pu distiller encore que 5 parties de brassylate d'éthylène. Le rendement total n'était que de 11,1% par rapport à l'acide brassylique utilisé.

Exemple 2.

(Procédé de production d'un oligomère pour l'usage d'addition).

On a introduit 2440 parties d'acide brassylique et 1 340 parties d'éthylène glycol, dans le réacteur pourvu d'une tour de distillation et d'un agitateur, et on a chauffé ces réactifs entre 150 et 220°C pendant deux heures et l'estérification a été accélérée. Après avoir enlevé, par distillation, 355 parties d'eau, la température a été élevée à 230°C et l'éthylène glycol en excès a été distillé, et ensuite l'oligomère a été produit. Le poids moléculaire moyen de l'oligomère a été supposé comme étant de l'ordre de 400, par la quantité de glycol distillé ainsi que son indice d'hydroxy.

(Procédé de production d'un composé d'ester macrocyclique).

On a introduit 142 parties du composé d'ester linéaire de l'exemple 1 et 0,4 partie de nitrate de plomb, dans le réacteur pourvu d'un agitateur et d'un moyen de vide poussé. Le système réactionnel a été graduellement chauffé et maintenu sous pression réduite. A 240°C et sous  $6,66 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ , la distillation de l'éthylène glycol et du brassylate d'éthylène s'est amorcée de façon remarquable, et ensuite la viscosité du système réactionnel a graduellement augmenté.

A ce stade, tout l'oligomère ci-dessus mentionné avait fondu et avait été continuellement ajouté au réacteur à partir de son fond, afin que la quantité du mélange réactionnel reste constante. Pendant la durée de cette opération, la température de la réaction a été maintenue entre



270 et 280°C et la pression maintenue entre 0,66 et  $2,66 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ . Par ailleurs, la viscosité du système réactionnel a été maintenue à une valeur assez faible en comparaison à celle avant l'addition de l'oligomère et ainsi, on a pu  
5 retirer continuellement par distillation, l'éthylène glycol et le brassylate d'éthylène.

L'addition de l'oligomère à partir du début jusqu'à la fin a requis 25 heures et après la fin de l'addition de l'oligomère, on a continué la réaction pendant plus de  
10 deux heures à la même température et sous la même pression. Alors la viscosité a augmenté et l'agitation est devenue difficile et à ce stade la réaction a été arrêtée.

La quantité distillée de brassylate d'éthylène était de 2 600 parties et son rendement atteignait 96,3%  
15 par rapport à l'acide brassylique utilisé.

#### Exemple 3.

(Procédé de production d'un oligomère).

On a introduit 2300 parties d'acide dodécanedio-  
ique et 1300 parties d'éthylène glycol, dans un réacteur  
20 pourvu d'une tour de distillation et d'un agitateur, et ces réactifs ont été chauffés entre 150 et 210°C pendant deux heures pour la réaction d'estérification. Quand 356 parties d'eau ont été distillées, la température interne a été élevée à 230°C et l'éthylène glycol en excès retiré  
25 par distillation, ensuite le poids moléculaire moyen de cet oligomère était de l'ordre de 800.

(Procédé de production du composé d'ester macrocyclique).

On a introduit 280 parties de l'oligomère dans le  
30 réacteur pourvu d'un agitateur et d'un moyen de vide poussé, et le système réactionnel a été graduellement chauffé. Quand l'oligomère a fondu, on a ajouté 1,0 partie de tétrabutoxyde de titane, dans le système réactionnel et en agitant simultanément, la pression réactionnelle a été graduellement  
35 réduite. A 240°C et sous  $6,66 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ , la distillation de l'éthylène glycol et du dodécanedioate d'éthylène a commencé

de façon remarquable et la viscosité du système réactionnel s'est graduellement élevée.

Jusqu'à ce que la pression atteigne  $0,93 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ , 23 parties de dodécanedioate d'éthylène s'étaient distillées.

5 A ce stade, l'agitation devint difficile et les autres parties de l'oligomère ont été fondues et ajoutées au réacteur à partir de son fond, ensuite la pression a été maintenue entre 0,4 et  $0,93 \times 10^2 \text{ N/m}^2$  et la température maintenue à 280°C, et de plus on a continué cette addition afin que le  
10 poids du contenu puisse être constant.

La viscosité du système réactionnel a été assez abaissée immédiatement après l'addition de l'oligomère, en comparaison à celle avant l'addition. Le temps requis pour l'addition de l'oligomère était de 14 heures.

15 Après la fin de cette addition, la pression a été ramenée à la pression ambiante et la réaction immédiatement terminée, et on a obtenu 2260 parties de dodécanedioate d'éthylène.

La température a été abaissée à 220°C et 200  
20 parties d'éthylène glycol et 2 parties de carbonate de sodium ont été ajoutées. On a continué à chauffer à moins de la température de reflux pendant 3 heures et le composé d'ester résiduel dans le réacteur a été décomposé et dissous. Alors, une légère quantité du résidu insoluble a  
25 été enlevée par filtration et ainsi on a obtenu une solution d'éthylène glycol contenant 284 parties de bis-hydroxyéthyl ester de l'acide dodécanedioïque.

Le rendement en dodécanedioate d'éthylène calculé en tenant compte du composant acide de ce bis-ester, était  
30 de 97,0% par rapport à l'acide dodécanedioïque utilisé.

#### Exemple 4.

On a ajouté 1,0 partie de tétrabutoxyde de titane dans la solution d'éthylène glycol contenant 284 parties de bis-hydroxyéthyl ester de l'acide dodécanedioïque de  
35 l'exemple 3. Alors, on a répété le même processus de réaction que celui mentionné dans le procédé de production du

composé d'ester macrocyclique de l'exemple 1 et ainsi on a obtenu 220 parties de dodécanedioate d'éthylène avec un rendement de 95,4% par rapport au composant d'acide utilisé.

5

Exemple de comparaison N°2.

Le résidu coloré et réticulé restant dans le réacteur après la réaction de l'exemple de comparaison N° 1 a été légèrement refroidi et on ajouté, dans le réacteur, à 210°C, 100 parties d'éthylène glycol et 1,0 partie de carbonate de sodium. Ainsi, le résidu s'est graduellement décomposé et au bout de 4 heures, on a obtenu une solution d'éthylène glycol contenant une quantité importante de matières insolubles. La matière insoluble a été enlevée par filtration et la solution d'éthylène glycol contenant 136 parties de bis-hydroxyéthyl ester de l'acide brassylique a été obtenue.

10

15

A cette solution d'éthylène glycol, on a ajouté 0,2 parties d'oxyde de dibutyl-étain et on a effectué la même réaction que celle décrite à l'exemple de comparaison N°1 pour obtenir ainsi 7,6 parties de brassylate d'éthylène. Le rendement était de 6,9% par rapport à l'acide brassylique utilisé.

20

Exemple 5.

(Procédé de production de l'oligomère).

On a utilisé 1010 parties d'acide sébacique et 620 parties d'éthylène glycol, et on a effectué le même procédé que celui de production de l'oligomère de l'exemple 3, et on a obtenu l'oligomère. Le poids moléculaire moyen de l'oligomère était de l'ordre de 500.

25

( Procédé de production du composé d'ester macrocyclique).

30

On a introduit 230 parties de l'oligomère dans le réacteur pourvu d'un agitateur et d'un moyen de vide poussé, et on a chauffé graduellement le système réactionnel et on a ajouté 0,5 partie de tétrabutoxyde de titane. Par l'agitation, la pression a été graduellement réduite et à 240°C

35

et sous  $5,33 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ , la distillation de l'éthylène glycol et du sébacate d'éthylène s'est remarquablement amorcée. En même temps, la viscosité a commencé à augmenter, le reste de l'oligomère mentionné ci-dessus a été fondu et ajouté continuellement dans le réacteur à partir de son fond, pendant 5 heures sous pression réduite, afin de maintenir une quantité constante. Pendant la durée de la réaction, la pression a été maintenue à  $0,4 - 0,93 \times 10^2 \text{ N/m}^2$  et la température maintenue à  $280^\circ\text{C}$ .

Après avoir fini l'addition, la même température et la même pression ont été maintenues pendant plus de deux heures, et une partie du sébacate d'éthylène a été distillée, mais la viscosité s'est élevée au point que l'agitation est devenue impossible. Ainsi, la pression a été ramenée à la pression ambiante et la réaction arrêtée.

On a obtenu 910 parties de sébacate d'éthylène avec un rendement par rapport à l'acide sébacique utilisé, de 97,3% selon le calcul semblable mentionné à l'exemple 3.

Le résidu restant dans le réacteur a pu être utilisé de façon répétée comme on l'a décrit précédemment.

#### Exemple 6.

(Procédé de production de l'oligomère).

On a introduit, dans le réacteur pourvu d'une tour de distillation et d'un agitateur, 1150 parties d'acide dodécanedioïque, 760 parties de propylène glycol et 1,5 partie de tétrabutoxyde de titane. Ces réactifs ont été chauffés entre  $150$  et  $200^\circ\text{C}$  et environ 36 parties d'eau se sont distillées. Ensuite, l'excès de propylène glycol a été enlevé par distillation à  $210 - 220^\circ\text{C}$  et ainsi a été produit l'oligomère. Le poids moléculaire moyen de l'oligomère était d'environ 550.

(Procédé de production du composé d'ester macrocyclique).

On a introduit 280 parties de l'oligomère dans le réacteur pourvu d'un agitateur et d'un moyen de vide

poussé. Les réactifs ont été graduellement chauffés et la pression graduellement réduite sous agitation. A 240°C et  $4 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ , la distillation du propylène glycol et du dodécanedioate de propylène s'est remarquablement amorcée.

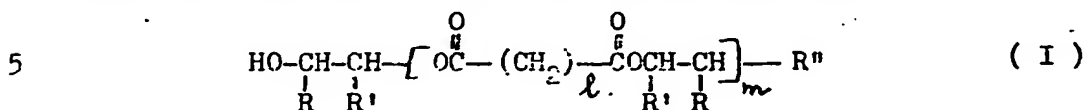
Entre temps, la distillation a été effectuée continuellement. Tandis que la viscosité augmentait graduellement, et que la température était élevée à 260°C, la pression diminuant jusqu'à une valeur comprise entre 0,4 et  $0,666 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ , tout le reste de l'oligomère produit a été fondu et ajouté continuellement dans le réacteur pendant 25 heures afin que la quantité du contenu soit maintenue constante, et ainsi on a produit continuellement du dodécanedioate de propylène.

Après avoir fini l'addition, la réaction a encore continué pendant plus d'une heure. Alors, l'agitation est devenue impossible. Ainsi, la pression a été ramenée à la pression ambiante et la réaction terminée.

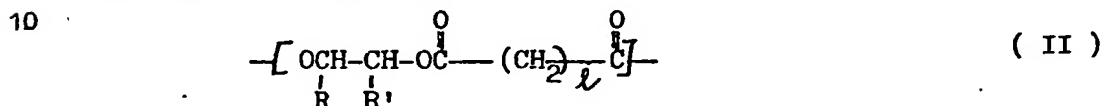
On a obtenu 1094 parties de dodécanedioate de propylène. Le rendement était de 98,8% par rapport à l'acide dodécanedioïque utilisé avec la même mesure qu'à l'exemple 3, tenant compte de l'acide dodécanedioïque restant dans le réacteur.

# RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de production d'un composé d'ester macrocyclique caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter du glycol et/ou un oligo-ester ayant pour formule générale (I) :



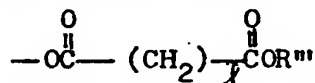
dans un système réactionnel contenant un composé d'ester linéaire ayant une unité récurrente générale de formule (II) qui suit :



à un stade facultatif de la réaction pour obtenir ainsi ledit composé d'ester macrocyclique représenté par la formule générale (III) :



20 où R et R' désignent tous deux un atome d'hydrogène ou bien l'un de R ou R' désigne un atome d'hydrogène et l'autre désigne un groupe méthyle ou un groupe éthyle, l est un nombre entier positif compris entre 6 et 14, m est un nombre entier positif indiquant un degré moyen de condensation  
25 entre zéro et 20 au moins et R'' désigne un groupe hydroxy ou un groupe formulé par :



30 où R''' désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R et R' désignent tous deux un atome d'hydrogène, ou bien l'un de R ou R' désigne un atome d'hydrogène, l'autre désignant un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que R et R' désignent tous deux un atome d'hydrogène et l est un nombre entier positif de 6 à 11.